

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10 - 33321

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 4 7 F 3/00			A 4 7 F 3/00	Z
C 0 9 D 171/00	P L Q		C 0 9 D 171/00	P L Q

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-194518

(22)出願日 平成8年(1996)7月24日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 落合 伸介

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 康乗 幸雄

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】防汚性ディスプレイ用透明板及びその成形品

(57)【要約】

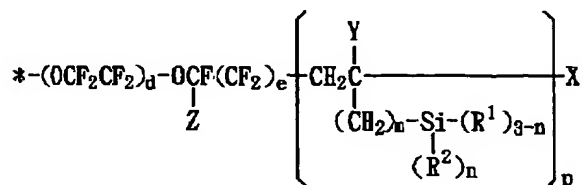
【課題】 汚れが付着しにくく、また付着しても取り除きやすく、更に表面が傷つきにくいディスプレイ用透明板を提供する。

【解決手段】 透明板の少なくとも片面に、下記的一般式 化1で示される数平均分子量  $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$  の含フッ素シラン化合物からなる層が形成された防汚性ディスプレイ用透明板。

【化1】

$$R_f-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF_2CF_2)_b-(OCF_2)_c-*$$

$$\downarrow$$
  

$$CF_3$$


(式中、 $R_f$  は炭素数 1 ～ 16 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、X はヨウ素原子または水素原子、Y は水素原子または低級アルキル基、Z はフッ素原

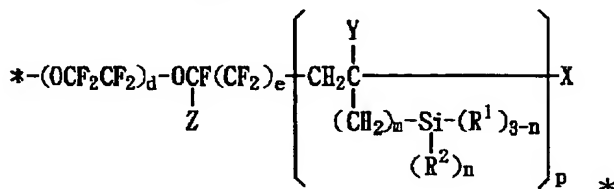
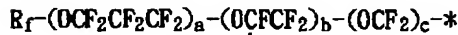
子またはトリフルオロメチル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $R^2$  は水素原子または不活性な一価の有機基、a, b, c, d は 0 ～ 200 の整数、e は 0 または 1、m および n は 0 ～ 2 の整数、p は 1 ～ 10 の整数を表す。)

1

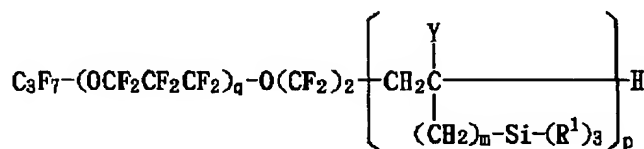
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明板の少なくとも片面に、下記の一般式化 1 で示される数平均分子量  $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$  の含フッ素シラン化合物からなる層が形成された防汚性ディスプレイ用透明板。

## 【化 1】



10



(式中、Y は水素原子または低級アルキル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $q$  は 1 ～ 50 の整数を、 $m$  は 0 ～ 2 の整数、 $p$  は 1 ～ 10 の整数を表す。)

【請求項 3】透明板と含フッ素シラン化合物からなる層との間にハードコート層が形成された請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板。

【請求項 4】透明板と含フッ素シラン化合物からなる層との間に一層以上の無機化合物層からなる反射防止層が形成された請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板。

【請求項 5】透明板がアクリル系樹脂である請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板。

【請求項 6】含フッ素シラン化合物の層の厚さが 0.001 ～ 0.5  $\mu m$  である請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板。

【請求項 7】請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板を成形してなる成形品。

【請求項 8】成形品がショーケースである請求項 7 記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性能を有するディスプレイ用透明板及びその成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】商店や百貨店の店舗で商品のディスプレイのために使用されるショーケースなどには、外観の美しさ、傷の付きにくさ、加工のし易さから従来よりガラスや、透明樹脂、特にアクリル系樹脂が主として使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ショー

2

\* (式中、 $R_1$  は炭素数 1 ～ 16 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、X はヨウ素原子または水素原子、Y は水素原子または低級アルキル基、Z はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $R^2$  は水素または不活性な一価の有機基、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は 0 ～ 200 の整数、 $e$  は 0 または 1、 $m$  および  $n$  は 0 ～ 2 の整数、及び  $p$  は 1 ～ 10 の整数を表す。)

【請求項 2】該含フッ素シラン化合物が、下記の一般式化 2 で示される化合物である請求項 1 記載の防汚性ディスプレイ用透明板。

## 【化 2】

ケースには商品を陳列したり、取り出したりして人が使用するのに際し、手垢、指紋、汗、化粧料等の付着があり、その優れた外観が低下する。また悪戯などによりショーケースに落書きされたりする場合もあるが、一度付いた汚れは取り除きにくく、表面に傷が付くことも多い。さらに照明光の反射や背景が写ることを防ぎ、商品をより見やすするために反射防止層を設ける場合があるが、そのために付着した汚れがより目立ちやすく、かつとれにくくなる。

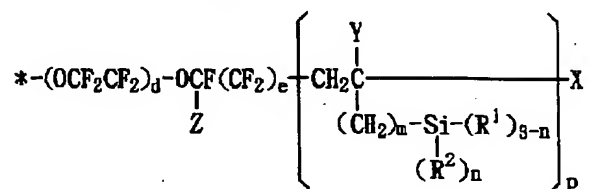
【0004】そこで本発明者らは、汚れが付着しにくく、また付着しても取り除きやすく、更に表面が傷つきにくいディスプレイ用透明板を提供すべく検討した結果、特定の含フッ素シラン化合物の層を透明板上に形成することによって、耐汚染性に優れたディスプレイ用透明板が得られることを見出し、本発明に至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明板の少なくとも片面に、下記の一般式化 3 で示される数平均分子量  $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$  の含フッ素シラン化合物からなる層が形成された防汚性ディスプレイ用透明板およびその成形品である。

## 【0006】

## 【化 3】



50

(式中、 $R_f$  は炭素数 1~16 の直鎖状または分岐状フルオロアルキル基、 $X$  はヨウ素原子または水素原子、 $Y$  は水素原子または低級アルキル基、 $Z$  はフッ素原子またはトリフルオロメチル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $R^2$  は水素または不活性な一価の有機基、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は 0~200 の整数、 $e$  は 0 または 1、 $m$  および  $n$  は 0~2 の整数、及び  $p$  は 1~10 の整数を表す。)

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における透明板としては、ガラス、透明プラスチック等を挙げることができる。透明プラスチックとしては例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。なかでも表面硬度や光沢性の点からアクリル系樹脂が好ましい。

【0008】アクリル系樹脂として、メチルメタクリレート単独あるいはメチルメタクリレート 50wt% 以上と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体からなる樹脂が挙げられる。メチルメタクリレートと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどの単官能 (メタ) アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートなどの多官能 (メタ) アクリル酸エステル類；メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートなどの芳香族多官能化合物類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0009】また、この重合体には、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位をさらに含んでも良い。さらに前述の重合体、共重合体にジエン系ゴム、アクリル系ゴムをブレンドしたもので良い。

【0010】アクリル系樹脂板は公知の乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の方法により製造した樹脂を、公知の押出成形、射出成形などにより板状にするか、または公知の鋳込み重合法により板状にするなどの方法により製造することができる。

【0011】このアクリル系樹脂板には、該樹脂に一般に用いられる各種の添加剤を含有させても良い。添加剤としては紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、

難燃剤、連鎖移動剤、離型剤、顔料、染料、無機充填剤等が挙げられる。

【0012】なお、本発明のアクリル系樹脂板は、積層板であっても良く、また表面にフィルム貼合せたものでもかまわない。本発明の透明板の厚さは、0.5~10mm が好ましい。

【0013】透明板の片面または両面に、直接含フッ素シラン化合物層を設けても良いが、あらかじめ該透明板の片面または両面にハードコート層を形成し、該ハードコート層上に含フッ素シラン化合物層を形成してもよい。このハードコート層を設けることにより透明樹脂板表面の硬度が増し傷が付きにくくなるのと同時に、含フッ素シラン化合物層との密着性が向上する。

【0014】該ハードコート層としてはこの用途に用いられる公知のものでよい。原料は例えば多官能性モノマーを主成分として重合硬化させることにより得られるハードコート層を挙げることができる。

【0015】具体的には、ウレタン変性 (メタ) アクリルオリゴマー、多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物、ポリエーテル (メタ) アクリレート等のアクリロイル基、メタクリロイル基を 2 つ以上含んだ多官能重合性化合物を紫外線、電子線等の活性化エネルギーによって重合硬化させた層；あるいはシリコン系、メラミン系、エポキシ系の架橋性樹脂原料を熱によって架橋硬化させた物などを挙げることができる。シリコン系のハードコートは含フッ素シラン化合物との密着性が高く、また表面硬度にも優れているので好ましく用いられる。

【0016】また更に含フッ素シラン化合物との密着性を高めるために、無機化合物微粒子および／または分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも 1 個有するシラン化合物が含まれていてもよい。これらの添加物はアクリレート系、メラミン系、エポキシ系のハードコート剤に添加しても効果的である。無機化合物微粒子としては、例えば、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどの無機酸化物を挙げることができる。なかでも主として二酸化珪素からなるシリカ微粒子やコロイダルシリカ及びその凝集体が、価格、粒径の制御のし易さ、更に含フッ素シラン化合物層との密着性の点から好ましい。また分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも 1 個有するシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グルシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0017】ハードコート層を形成させる方法としては、まず、原料を通常のコーティング作業で用いられる方法で、例えば、基材を回転させ、その上にコート剤を

滴下することで、コート剤による被膜を均一に形成させるスピン塗装；基材をコート剤溶液中に浸漬させ、一定速度で引き上げることで被膜を形成させる浸漬塗装；ロールにコート剤被膜を形成させ、ロール間を基材が移動することによりロールのコート剤を基材上に転写させるロールコート塗装やグラビアコート塗装；コート剤を滝状に流し落とし、その下を基材が通り抜けることによりコート剤の被膜を形成させるカーテンフロー塗装等で塗布し（例えば「コーティング方法」（原崎勇次著、横書店 1979年10月30日発行）や「塗布機と周辺機器」（青山他 著 株式会社ポリマー工業研究所、加工技術研究会 1979年2月発行）に記載の方法）、続いて上記したように、用いた原料に応じた方法により、硬化させる方法を挙げることができる。この際被覆しやすくするために、あるいは被覆膜の膜厚を調整するために該原料を種々の溶剤により希釈しても構わない。

【0018】続いて用いた原料に応じた方法により硬化させる。ハードコート層の原料層を硬化させるには、加熱昇温する熱重合、紫外線や電子線などの活性エネルギー線の照射による光重合がある。

【0019】ハードコート層の厚さは特に限定されるものではないが、1～20  $\mu\text{m}$  が好ましい。1  $\mu\text{m}$  以下だと十分な硬度が得られない。また20  $\mu\text{m}$  以上になると塗膜にひびが入るなど、膜の強度上好ましくない。

【0020】なお、透明基材とハードコート層との密着性を向上させるために、透明板とハードコート層の間に接着層を設けても構わない。その接着層としてはこの用途に用いられる公知のものでよい。

【0021】透明板と含フッ素シラン化合物の層との間に、一層以上の無機化合物層からなる反射防止層が形成されていてもよい。反射防止層は透明板の片面または両面に直接、または透明板の片面または両面に形成されたハードコート層の表面に積層する。

【0022】反射防止膜は、無機化合物の単層または多層の薄膜からなる公知のものでよく、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの公知の方法により形成することができる。例えば、真空蒸着法においては、被覆させたい基材を真空槽に仕込み、通常は真空度を $10^{-4}$  Torr以下とし、蒸着させる物質を抵抗加熱、電子線加熱等により加熱蒸発させ、この蒸発した物質が基材表面に凝縮することにより、薄膜を形成することができる。スパッタリング法においては、通常、 $10^{-3}$  Torr程度の低圧中で二電極間でグロー放電を行わせ、これにより放出される陰極物質を基材に付着させることができる。さらに具体的には前述の特開平4-338901号公報や特開昭64-86101号公報、さらには特開昭56-113101号公報に記載の方法が挙げられる。また、反射防止膜の構成に関しては、米国特許3,185,020号公報や、同3,432,225号公報等に記載のものを挙げることができる。

【0023】反射防止層としてはポリスチレン層等を積層した反射防止膜（特開平6-344487号公報）等の有機系の反射防止膜もあるが、本発明において用いる反射防止膜は無機化合物の層からなる反射防止膜であって、有機系の反射防止膜では耐久性の良いシラン化合物層が得られ難い。

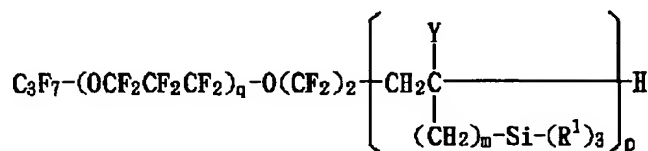
【0024】用いられる無機化合物としては、例えば二酸化珪素、一酸化珪素等の酸化珪素、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化トリウム、酸化スズ、酸化ランタン、酸化インジウム、酸化ネオジム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ビスマスなどの金属酸化物、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ランタン、フッ化ネオジム、フッ化セリウム、フッ化鉛等の金属ハロゲン化合物、硫化亜鉛、硫化カドミウム、三硫化アンチモン等の金属硫化物、セレン化亜鉛等のセレン化金属、テルル化カドミウム、テルル化鉛等のテルル化金属、珪素、ゲルマニウム、テルルなどを挙げることができる。

【0025】含フッ素シラン化合物からなる層は、防汚層として機能する被覆膜であり、該含フッ素シラン化合物は前記の一般式 化3で示され、かつその数平均分子量は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ である。なかでも一般式 化3中の $R_f$ は、通常、炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であり、好ましくは $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 基である。Yにおける低級アルキル基としては通常、炭素数1～5のものが挙げられる。 $R^1$ の加水分解可能な基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、 $\text{R}^3\text{O}$ 基、 $\text{R}^3\text{COO}$ 基、 $(\text{R}^4)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{CO}$ 基、 $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{NO}$ 基、 $\text{R}^5\text{C}=\text{NO}$ 基、 $(\text{R}^4)_2\text{N}$ 基、及び $\text{R}^3\text{CONR}^4$ 基が好ましい。（ここで、 $\text{R}^3$ はアルキル基等の通常は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基またはフェニル基等の通常は炭素数6～20の芳香族炭化水素基、 $\text{R}^4$ は水素原子またはアルキル基等の通常は炭素数1～5の低級脂肪族炭化水素基、 $\text{R}^5$ はアルキリデン基等の通常は炭素数3～6の二価の脂肪族炭化水素基である。）さらに好ましくは、塩素原子、 $\text{CH}_3\text{O}$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 基である。 $\text{R}^2$ は水素原子または不活性な一価の有機基であり、好ましくは、アルキル基等の通常は炭素数1～4の一価の炭化水素基である。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は0～200の整数であり、好ましくは1～50である。 $m$ および $n$ は、0～2の整数であり、好ましくは0である。 $p$ は1または2以上の整数であり、好ましくは1～10の整数であり、さらに好ましくは1～5の整数である。また、数平均分子量は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ であり、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である。

【0026】また、上記の一般式 化3で表される含フッ素シラン化合物の好ましい構造のものとして、 $\text{R}_f$ が $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、 $a$ が1～50の整数であり、 $b$ 、 $c$

及びdが0であり、eが1であり、Zがフッ素原子であり、nが0である化合物、即ち下記の一般式 化4で表される化合物がある。

\*【0027】  
【化4】



(式中、Y、m、R<sup>1</sup>及びpは前記と同じ意味を表し、qは1~50の整数を表す。)

【0028】これらの含フッ素シラン化合物は、市販のパーフルオロポリエーテルをシラン処理することによって得ることができる。例えば、特開平1-294709号公報に開示のあるごとくである。

【0029】該フッ素シラン化合物からなる層を形成させるには、ハードコート層の形成の際の原料塗布と同様な塗布方法によればよい。すなわち、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等が用いられる。なお、塗布する際には溶剤で希釈して行うことが該フッ素シラン化合物からなる層の厚みを制御する点で、また作業性の点で好ましい。該溶剤としては、例えばパーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロー1、3-ジメチルシクロヘキサン等の通常は炭素数5~12のパーフルオロ脂肪族炭化水素、ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等の多フッ素化芳香族炭化水素、多フッ素化脂肪族炭化水素等が挙げられる。塗布液中の該フッ素シラン化合物濃度は浸漬塗装法においては0.05~0.5wt%が好ましい。また含フッ素シラン化合物層は前述した方法以外に真空蒸着法により設けることもできる。その際には原料化合物は高濃度、または希釈溶剤なしに使用することができる。

【0030】含フッ素シラン化合物層の厚さは特に限定されるものではないが、0.001~0.5μmである。0.001μmより薄いと防汚効果が乏しくなり、0.5μm以上だと表面がベタベタするため好ましくない。

【0031】本発明の樹脂製の防汚性ディスプレイ用透明板を、ショーケース等の成形品とするには、該樹脂板をストレート成形、ドレープ成形などの熱成形等により行われる。また、防汚性ディスプレイ用透明板どうしを接着し、箱形に組み立てて成形品とすることも行われる。透明板表面に含フッ素シラン化合物層を形成させる場合、成形前の透明板表面にあらかじめ含フッ素シラン化合物層を形成させた後、成形を行っても良いし、成形後の状態で表面に含フッ素シラン化合物層を形成させても良い。

【0032】

【発明の効果】本発明の防汚性ディスプレイ用透明板及びその成型品は、汚れが付着しにくく、また汚れが付着

しても容易に除去することができる。

10 【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において各種の物性の評価試験方法は以下の通りである。

(1) 全光線透過率、曇価(Haze); JIS K 7105に準拠して測定した。

(2) 水に対する接触角; 接触角計(CA-A型: 協和界面科学(株))を使用し、室温下で直径1.0mmの水滴を針先につくり、これを基材の表面に触れさせて液滴を作った。このときに生ずる液滴と面との角度を測定し接触角とした。

(3) 鉛筆硬度; JIS K 5400に準拠して測定した。

(4) マジックインキはじき性; 試料表面にマジックインキ(マッキー: ゼブラ社製)で長さ5cm、幅2cmの螺旋状の模様を描き、そのはじき性を目視判定した。判定基準は次の通りとした。

○: マジックインキをよくはじき、模様をほとんど描けない。

30 ×: マジックインキをはじかず、通常に模様を描くことができる。

(5) マジックインキ拭き取り性; 上記(4)で描いた模様をセルロース製不織布で拭き取り、その様子を目視判定した。判定基準は次の通りとした。

○: きれいに拭き取ることができる。

△: ある程度拭き取れるが、拭き取り跡が残る。

×: 模様を除去することができない。

(6) 指紋の付着性; 試料表面に右手親指を3秒間押しつけて、指紋を付着させ、そのつき易さあるいは目立ち易さを目視判定した。判定基準は次の通りとした。

○: 指紋の付着が少なく、付いた指紋が目立たない。

×: 指紋が付着が明確に認識できる。

(7) 指紋の拭き取り性; 付着した指紋をセルロース製不織布で拭き取り、指紋のとれ易さを目視判定した。判定基準は以下の通りとした。

○: 指紋を完全に拭き取ることができる。

△: 指紋の拭き取り跡が残る。

×: 指紋を抜き取り跡が広がり、除去することが困難である。

50 【0034】実施例1

## (1) 汚染防止液の調製

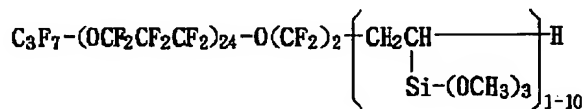
特開平1-294709号公報の実施例6の原料の下記の式 化5で示されるフッ素含有ポリエーテルを使用し、同公報実施例4に従って、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ で示されるビニルトリクロロシランを反応させ、得られたヨウ素含有シラン化合物を亜鉛粉末とメタノールで処理し、下記

の式 化6で示される数平均分子量が約5000のシラン化合物を得た。

【0035】  
 化5  $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{24}-\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{I}$

【0036】

化6

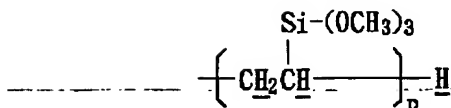


【0037】具体的には、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器及び温度計を備えた200mlの4つ口フラスコ中に、化5で示されるω-フルオロポリパーフルオロオキセタンヨウ素化合物40gをヘキサフルオロテトラクロロブタン80gに溶解したもの、及び、ジ-tert-ブチルパーオキシド1.5g ( $1 \times 10^{-2}$ モル)を仕込み、十分に系内を窒素置換したのち、窒素気流下滴下ロートよりビニルトリクロロシラン16.1g (0.1モル)を滴下した。滴下終了後、系内の温度を120℃に昇温させ、4時間反応させた。反応終了後、減圧下で揮発分を完全に留去することによって末端にヨウ素を有するシラン化合物38.7gを得た。次いで、前記と同様のフラスコ中に、前記シラン化合物34.4gをパーフルオロヘキサン50gに溶解したものを仕込み、亜鉛2.1g ( $3.2 \times 10^{-2}$ モル)を強攪拌分散させた。水水浴で系を冷却し、窒素気流下無水メタノール10gを滴下した。滴下終了後、水水浴を取り除き、加熱還流下2時間反応させた。反応終了後、不溶物を濾別し、2層に分離した液相から分液ロートを用いて下層を分取した。得られた溶液を無水メタノールを用いて3回洗浄したのち、減圧下揮発分を完全に留去することによって、化6で示される末端が水素化されたシラン化合物31.6gを得た。

【0038】 $^1\text{H-NMR}$ より、1.2~3.0ppmに下記の式 化7の各水素原子に由来する幅広い吸収体が現れた。内部標準としてω-フルオロポリパーフルオロオキセタン水素化合物5.0モル%を添加し、下記の式数1から重合度P (化4におけるpの平均値)を計算すると2.0となった。

【0039】

化7



【0040】

【数1】

$\text{I}/\text{I}_0 = [0.95(3P+1)]/0.05$

I : 1.2~3.0ppmの積分吸収強度

$\text{I}_0$  : 内部標準物質の積分吸収強度

P : 重合度 (化4におけるpの平均値)

【0041】次いで、得られたシラン化合物を、テトラデカフルオロヘキサンで希釈し、0.1重量%とした汚染防止液を調整した。

【0042】(2) 防汚性ディスプレイ用透明板の作製  
 熱硬化型ハードコート剤 (日本エーアールシー (株) 製 商品名クリスタルコートC-220) 中に100×100×2mmのアクリル樹脂板 (住友化学工業 (株) 製 商品名スミベックスE) を浸漬し、30cm/分の速さで引き上げて塗布し、80℃で4時間加熱硬化した。この樹脂板を上記 (1) で調製した汚染防止液に浸漬し、15cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層を形成した防汚性ディスプレイ用アクリル樹脂板を得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

【0043】実施例2

固形分が40%となるようにキシレン、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテルの混合溶媒 (混合比3:1:1) で希釈したウレタンアクリレート系ハードコート剤 (コーエイM101: 広栄化学工業 (株) 製) に、ハードコート固形分100部に対しテトラメトキシシランとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの3:1の混合物を15部添加した。この溶液に100×100×2mmのアクリル樹脂板 (住友化学工業 (株) 製 商品名スミベックスE) を浸漬し、30cm/分の速さで引き上げて塗布し、溶剤を揮散させた後に120Wのメタルハライドランプ (UB0451: アイグラフィック社製) を20cmの距離から10秒間照射することにより硬化被膜を形成させた。この樹脂板を実施例1で用いたのと同じ汚染防止液に浸漬し、15cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層を形成した防汚性ディスプレイ用アクリル樹脂板を得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

【0044】実施例3

100×100×1mmのガラス板を、実施例1で用いたのと同じ汚染防止液に浸漬し、15cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層を形成した防汚性ディスプレイ用ガラス板を得た。各種物性を評

価した結果を表 1 に示した。

【0045】実施例 4

100×100×1mmのガラス板を、真空蒸着装置（(株)シンクロン製BMC700）の真空蒸着槽に入れ、真空度を $2 \times 10^{-6}$ Torrにした後、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化珪素の順序でEB（電子線）により、各層の厚みが順に15、15、28、107、90nmとなるように蒸着し、反射防止層付きガラス板を得た。得られた反射防止層付きガラス板を、実施例 1 で用いたのと同じ汚染防止液に浸漬し、15cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層を形成した防汚性ディスプレイ用ガラス板を得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0046】実施例 5

固形分が40%となるようにキシレン、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテルの混合溶媒（混合比3:1:1）で希釈したウレタンアクリレート系ハードコート剤（コーエイM101:広栄化学工業（株）製）に、100×100×2mmのアクリル樹脂板（住友化学工業（株）製 商品名スミベックスE）を浸漬し、30cm/分の速さで引き上げて塗布し、溶剤を揮散させた後に120Wのメタルハライドランプ（UB0451:アイグラフィック社製）を20cmの距離から10秒間照射することにより樹脂板上にハードコート層を形成させた。このハードコート層を形成した樹脂板を実施例 4 と同様の方法により、ハードコート層上に反射防止層を形成した。得られた反射防止層付きアクリル板を、実施例 1 で用いたのと同じ汚染防止液に浸漬し、15cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層を形成した防汚性ディスプレイ用アクリル樹

脂板を得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0047】比較例 1

100×100×2mmのアクリル樹脂板（住友化学工業（株）製 商品名スミベックスE）をそのまま各種物性の評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0048】比較例 2

含フッ素シラン化合物で処理しない以外は実施例 1 と同様にして試料を作成し、各種物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

10 【0049】比較例 3

含フッ素シラン化合物で処理しない以外は実施例 2 と同様にして試料を作成し、各種物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0050】比較例 4

100×100×1mmのガラス板をそのまま各種物性の評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0051】比較例 5

含フッ素シラン化合物で処理しない以外は実施例 4 と同様にして試料を作成し、各種物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

20 【0052】比較例 6

含フッ素シラン化合物で処理しない以外は実施例 5 と同様にして試料を作成し、各種物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0053】比較例 7

含フッ素シラン化合物として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （XC98-A5382:東芝シリコン（株）製）をイソプロピルアルコールで2.0g/Lとしたものを使用した以外は実施例 1 と同様にして試料を作成し、各種物性評価を行った。結果を表 1 に示した。

30 【0054】

【表 1】

		全光線 透過率 (%)	曇価 (%)	接触角 (°)	鉛筆 硬度	マジックインキ		指 紋	
						はじき	拭 取	付 着	拭 取
実 施 例	1	92.8	0.7	109	5H	○	○	○	○
	2	92.8	0.7	112	5H	○	○	○	○
	3	91.4	0.5	111	>9H	○	○	○	○
	4	98.6	0.4	112	>9H	○	○	○	○
	5	98.4	0.5	112	5H	○	○	○	○
比 較 例	1	92.1	0.3	82	2H	×	×	×	×
	2	92.6	0.6	76	5H	×	×	×	×
	3	92.9	0.3	69	5H	×	×	×	×
	4	91.5	0.5	32	>9H	×	×	×	×
	5	98.7	0.4	37	>9H	×	×	×	×
	6	98.6	0.5	35	5H	×	×	×	×
	7	92.4	0.6	108	5H	△	△	×	△